

Tanaka et al
Filed 2/25/04
Q 79955
10f1

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 2 月 2 8 日

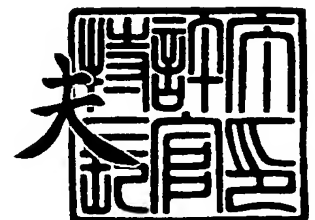
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 5 3 0 8 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 3 0 8 3]

出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 1 0 4 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155346

【提出日】 平成15年 2月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01G 25/02
C04B 35/48

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 田中 一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 内田 義男

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジルコニア焼結体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

CuK α 線によるX線回折パターンにおける正方晶の(111)面のピークの半値幅が0.38度以上10度以下であることを特徴とするジルコニア焼結体。

【請求項 2】

正方晶を90体積%以上含有する請求項1記載のジルコニア焼結体。

【請求項 3】

平均結晶粒径が0.01 μ m以上0.3 μ m以下である請求項1または2に記載のジルコニア焼結体。

【請求項 4】

密度が6.0g/cm³以上である請求項1～3のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

【請求項 5】

平均粒径が0.1 μ m以上0.6 μ m以下であり、最大粒径が5 μ m以下であり、多面体形状の粒子からなるジルコニア粉末を成形し、常圧で1200℃以上1400℃以下の温度で保持して焼結することを特徴とするジルコニア焼結体の製造方法。

【請求項 6】

ジルコニア粉末が70体積%以上が単斜晶からなるジルコニア粉末である請求項5記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高強度かつ高靱性のジルコニア焼結体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ジルコニア焼結体は、セラミックスの中でも高強度、高靱性であるので、例えば、粉碎メディア、刃物、光ファイバーコネクタ部品であるフェルール等の構造材料として用いられている。

【0003】

ジルコニア焼結体の原料となるジルコニア粉末としては、ジルコニウム化合物の水溶液から析出させた沈澱を焼成する方法、あるいはジルコニウム化合物の水溶液を噴霧乾燥させたものを焼成する方法（例えば、特許文献1参照。）により製造されている。これらの製造方法によるジルコニア粉末の粒子の粒子形状は球状または不定形であった。そして、ジルコニア焼結体としては、 Y_2O_3 を含有させた前記製法によるジルコニア粉末を焼結してなり、平均結晶粒径が $0.3 \sim 0.5 \mu m$ であり、正方晶の含有率が $91 \sim 97\%$ であり、密度が相対密度として $98.5 \sim 99.5\%$ （理論密度が $6.10 g/cm^3$ とすると $6.01 \sim 6.07 g/cm^3$ ）であり、3点曲げ強度が $121 \sim 138 kg/mm^2$ の高強度かつ高靱性のジルコニア焼結体が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。このような高強度のジルコニア焼結体のCuK α 線によるX線回折パターンにおける正方晶の（111）面のピークの半値幅が $0.15 \sim 0.20$ 度程度であった。ジルコニア焼結体としてはさらに高強度および高靱性のものが求められていた。

【0004】

【特許文献1】

特開2000-327416号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来のジルコニア焼結体より一層高強度かつ高靱性であるジルコニア焼結体およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者はかかる課題を解決するため鋭意検討した結果、CuK α 線によるX線回折パターンにおける正方晶の（111）面のピークの半値幅が一定の範囲で

あるジルコニア焼結体が、従来のジルコニア焼結体より一層高強度、高靱性であることを見出した。また、平均粒径、最大粒径が一定の範囲であり、形状が多面体形状の粒子からなるジルコニア粉末を成形し、常圧で一定の温度範囲で保持して焼結することにより、前記の高強度かつ高靱性のジルコニア焼結体を製造することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち本発明は、CuK α 線によるX線回折パターンにおける正方晶の(111)面のピークの半値幅が0.38度以上10度以下であることを特徴とするジルコニア焼結体を提供する。また本発明は、平均粒径が0.1 μ m以上0.6 μ m以下であり、最大粒径が5 μ m以下であり、多面体形状の粒子からなるジルコニア粉末を成形し、常圧で1200℃以上1400℃以下の温度で保持して焼結することを特徴とするジルコニア焼結体の製造方法を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のジルコニア焼結体は、CuK α 線によるX線回折パターンにおける正方晶の(111)面のピークの半値幅が0.38度以上10度以下の角度範囲である。

【0009】

一般に、セラミックス焼結体のX線回折パターンにおけるピークの半値幅が大きいほど、結晶が欠陥を多く含有していると考えられ、この半値幅が大きな焼結体の強度や靱性は低いものとされていたので、従来はこの半値幅が小さい焼結体について検討がなされてきた。従来のジルコニア焼結体のCuK α 線によるX線回折パターンにおける正方晶の(111)面のピークの半値幅は0.15～0.20度程度であった。しかしながら、理由は明らかではないが、本発明者は、驚くべきことにジルコニア焼結体については、そのX線回折パターンにおけるピークの半値幅が従来の焼結体のそれより大きい場合に、むしろ従来の焼結体より高強度かつ高靱性となることを見出したのである。本発明者の検討の結果、高強度かつ高靱性である本発明のジルコニア焼結体の半値幅は、CuK α 線によるX線回折パターンにおける正方晶の(111)面のピークの半値幅が0.38度以上

である。ただし、該半値幅が10度を越えると、ジルコニア焼結体の強度が低下するので、該半値幅の範囲は0.38度以上10度以下であり、好ましくは0.40度以上5度以下であり、より好ましくは0.41度以上1度以下である。

【0010】

前記半値幅が前記一定の範囲内であることに加えて、ジルコニア焼結体を構成する結晶の平均結晶粒径が0.01 μm 以上0.3 μm 以下の範囲である場合に、ジルコニア焼結体はさらに高強度、高靱性の焼結体となる。平均結晶粒径の範囲は、好ましくは0.05 μm 以上0.2 μm 以下の範囲である。平均結晶粒径がこの範囲外であると、強度が低くなるおそれがある。

【0011】

ここで、一般にジルコニアの結晶相には、高温において安定な正方晶と常温付近の低温において安定な単斜晶があり、純粋なジルコニアの焼結体は焼結中に正方晶となり、室温まで冷却するときには正方晶が単斜晶に転移する。焼結中に生成した正方晶を室温でも保つように安定化剤を含有させるなどして、正方晶の含有量を高めた焼結体が高強度、高靱性であることが知られている。本発明のジルコニア焼結体も正方晶の含有量を高めたものの方が高強度かつ高靱性であり、本発明のジルコニア焼結体は正方晶を90体積%以上含有することが好ましい。

【0012】

本発明のジルコニア焼結体は室温で正方晶を準安定化できる量の安定化剤を含むことができる。安定化剤としては、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 Ho_2O_3 等を挙げることができる。その含有量は、通常は2重量%～10重量%である。

【0013】

また、焼結性を改良するために、焼結助剤として Al_2O_3 が含有されてなる場合がある。その含有量は、通常は0.1～0.5重量%である。

【0014】

さらに、本発明のジルコニア焼結体の密度は、6.0 g/cm^3 以上であることが好ましい。密度が低い場合は、強度が低くなるおそれがある。

【0015】

次に、ジルコニア焼結体の本発明の製造方法について説明する。本発明の製造方法によれば、上記本発明のジルコニア焼結体を製造することができる。

本発明の製造方法は、出発原料となるジルコニア粉末として、平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下であり、最大粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、多面体形状の粒子からなり、70 体積%以上が単斜晶からなるジルコニア粉末を用いる。平均粒径、最大粒径、単斜晶の含有量が上記範囲外であると、従来のジルコニア焼結体より一層高強度かつ高靱性の焼結体を得ることはできないことがある。

【0016】

本発明の製造方法におけるジルコニア粉末は、実質的に多面体形状の粒子からなる。平均粒径、最大粒径、単斜晶の含有量が上記範囲であり、かつ実質的に多面体形状の粒子からなるジルコニア粉末を用いて焼結体を製造することにより、理由は明らかではないが、CuK α 線によるX線回折パターンにおける正方晶の(111)面のピークの半値幅が 0.38° 以上 1.0° 以下であるジルコニア焼結体を製造することができ、該ジルコニア焼結体は従来より一層高強度かつ高靱性を示すのである。ジルコニア粉末が実質的に多面体形状の粒子よりなるのではなく、不定形粒子よりなる場合や球状粒子よりなる場合は、従来のジルコニア焼結体より一層高強度かつ高靱性の焼結体を得ることはできない。

【0017】

ジルコニア粉末には、安定化剤や、焼結助剤を含有させるかまたは添加して混合することができる。安定化剤としては、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 Ho_2O_3 等の金属酸化物を挙げることができ、焼結助剤としては Al_2O_3 等の金属酸化物を挙げることができる。安定化剤の添加量は、通常は2重量%～10重量%であり、焼結助剤の添加量は通常は0.1重量%～0.5重量%である。安定化剤と焼結助剤は、前記金属酸化物に含まれる金属元素を含み、焼結温度まで加熱したときに酸化物となる水酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩等の化合物をジルコニア粉末に添加して混合し、それらの化合物が焼結のときに加熱されて酸化物となることにより、ジルコニア焼結体に含ませることができる。

【0018】

前記のジルコニア粉末の合成方法は、特に限定はされないが、例えば、オキシ塩化ジルコニウムを空气中で200℃以上700℃未満の温度範囲で保持して仮焼し、仮焼後の粉末に安定化剤、焼結助剤を添加混合した後、塩化水素を含有する雰囲気中で700℃以上1100℃以下の温度範囲で保持して焼成し、該焼成品を粉砕する方法により製造することができる。

【0019】

次に、ジルコニア粉末を成形する。成形は通常工業的に用いられる成形方法により成形できる。成形方法としては、例えば、プレス成形、スリップキャスト、テープ成形、押し出し成形、射出成形等が挙げられる。ジルコニア粉末を成形したものを成形体という。

【0020】

次に成形体を常圧において焼結温度で保持して焼結する。常圧とは通常は800～1200 hPa程度の気圧をいう。焼結温度は1200℃以上1400℃以下の温度範囲である。焼結温度が1200℃未満では焼結体密度が低くなり、 6.0 g/cm^3 以上とならないことがあり、1400℃以上であると焼結体を構成する結晶の平均結晶粒径が大きくなり、 $0.3 \mu\text{m}$ を超えることがあり、高強度かつ高靱性の焼結体とはならないことがある。焼結温度での保持時間は、通常は1時間以上24時間以下の範囲である。また成形体がバインダーを含有する場合、バインダーを除去するため、焼結の前に成形した400℃以上800℃以下の温度範囲で成形体を加熱することができる。

【0021】

焼結における雰囲気は特に限定されないが、通常は空気雰囲気である。窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気；酸素；酸素と前記不活性雰囲気の混合ガスを用いることもできるが、還元性の雰囲気は焼結体に着色を生ずることがあるので、通常は好ましくない。

【0022】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

1. 粒子形状の観察

1次粒子の形状はSEM（走査型電子顕微鏡、日本電子製T-300）およびTEM（透過型電子顕微鏡、日立製作所製 TEMH9000NAR）により観察した。

【0023】

2. D50、D100の評価

D50、D100は、島津製作所製SALD2000Aにより測定した。

D50：微粒からの累積積算粒度分布において、累積50重量%の粒径。

D100：微粒からの累積積算粒度分布において、累積100.0重量%に達した粒径であり、これを最大粒径とした。

【0024】

3. BET比表面積の測定

BET比表面積は島津製作所製フローソープ2300IIにより測定した。

【0025】

4. 機械的特性の測定

ビッカース硬度計（明石製作所製AVK-C2）を用い、ビッカース硬度はJIS R 1610、破壊靱性はJIS R 1601に準じて測定した。3点曲げ強度はJIS R 1601に準じて測定した。

【0026】

5. 粒子および焼結体の内部観察

焼結体粒径は焼結体の微細構造を走査型電子顕微鏡で撮影、切片法で評価した。粒子内部の欠陥は透過型電子顕微鏡日立製作所製のTEMH9000NAR型を用いて観察した。

【0027】

6. 粉末、焼結体の結晶相の測定

X線回折装置（リガク製 RINT2500TTR型）によりX線回折パターンを測定し、下記の計算式により単斜晶率、正方晶率を求めた。

$$\text{正方晶率 (体積\%)} = (I_t(111) / (I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111))) \times 100$$

$$\text{単斜晶率 (体積\%)} = \left(\frac{I_m(111) + I_m(11-1)}{I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111)} \right) \times 100$$

$I_t(111)$: ジルコニアの正方晶格子面 (111) 面の回折強度

$I_m(111)$: ジルコニアの単斜晶格子面 (111) 面の回折強度

$I_m(11-1)$: ジルコニアの単斜晶格子面 (1 1 -1) 面の回折強度

【0028】

7. 焼結体の半値幅の測定

焼結体の X 線回折パターンを X 線回折装置 (リガク製、RINT2500TR) により測定、正方晶 (111) 面回折ピークの半値幅を測定した。X 線は Cu K α 線を用いた。

【0029】

実施例 1

オキシ塩化ジルコニウム (和光純薬製、試薬特級) を空气中 600℃ で 3 時間仮焼し、仮焼品を得た。該仮焼品に、日本イットリウム製の平均粒径 0.4 μm の Y₂O₃ を 5.25 重量%、アルミナ (住友化学工業製、商品名 AKP30) を 0.25 重量% (ZrO₂、Y₂O₃、Al₂O₃ の合計量を 100 重量%とする) となる量添加し、ボールミルによって 6 時間混合し、混合物を得た。該混合物を、塩化水素 30 体積% と空気 70 体積% とからなる雰囲気中において、1080℃ で 1 時間保持して焼成し、ジルコニア粉末を得た。該粉末を湿式ボールミルにより粉碎し、BET 比表面積 15.4 m²/g、D50 が 0.42 μm 、D100 が 2 μm のジルコニア粉末を得た。該ジルコニア粉末は多面体形状を有する粒子からなっていた。ジルコニア粉末の特性を表 1 に示す。結晶相は単斜晶率が 95 体積% であった。該ジルコニア粉末粒子を用い、スプレードライにより顆粒を作製、静水圧プレスにより 1.5 t/cm² の圧力をかけて成形し、1350℃ で 3 時間保持して焼結した。該焼結体の特性を表 2 に示す。

【0030】

実施例 2

オキシ塩化ジルコニウムを仮焼して得られた粉末にアルミナを添加しなかった以外は実施例 1 と同様にしてジルコニア粉末を作製し、実施例 1 と同様にしてジ

ルコニア焼結体を作製した。ジルコニア粉末の特性を表 1 に、焼結体の特性を表 2 に示す。

【0031】

【表 1】

	BET m ² /g	D50 μm	D100 μm	単斜晶率 体積%
実施例 1	15.4	0.42	2	95
実施例 2	17.4	0.43	2	94
実施例 3	19.8	0.41	2	93
比較例 1	15.6	0.75	10	25
比較例 2	13.9	0.54	7	19

【0032】

【表 2】

	半値幅 度	焼結体 密度 g/cm ³	平均結晶 粒径 μm	正方晶率 体積%	ビッカース 硬度 kg/mm ²	靱性 MPam ^{1/2}	強度 kg/mm ²
実施例 1	0.42	6.05	0.18	99	1270	8.5	159
実施例 2	0.44	6.03	0.17	97	1320	8.9	165
実施例 3	0.47	6.02	0.17	98	1290	8.0	172
比較例 1	0.33	6.05	0.25	99	1360	5.7	130
比較例 2	0.29	6.04	0.23	95	1295	5.5	122

【0033】

実施例 3

ジルコニア粉末の製造における焼成温度を 1000℃とした以外は実施例 1 と

同様にしてジルコニア粉末を作製し、実施例 1 と同様にしてジルコニア焼結体を作製した。焼結体を作製した。ジルコニア粉末の特性を表 1 に、焼結体の特性を表 2 に示す。

【0034】

比較例 1

オキシ塩化ジルコニウム（和光純薬製、試薬特級）の 30 重量%の水溶液を 80℃で 30 時間加熱し、ジルコニウムの水和物を析出させた。その析出物を濾過により取り出し、110℃で 3 時間乾燥させ、実施例 1 と同様の混合条件で同様の添加物を添加した。該混合物を空气中にて 1070℃で 3 時間保持して焼成した。該粉末を湿式ボールミルにより粉碎し、単斜晶率 25%、D50 が 0.75 μm 、D100 が 10 μm のジルコニア粉末を得た。該粉末の形状は不均一で多面体形状ではなかった。該粉末を用い、実施例 1 と同様の方法で焼結体を作製した。ジルコニア粉末の特性を表 1 に、焼結体の特性を表 2 に示す。

【0035】

比較例 2

オキシ塩化ジルコニウム（和光純薬製、試薬特級）の 30 重量%の水溶液に 10 重量%のアンモニア水溶液を 2 倍当量添加し、ジルコニウムの水和物を析出させた。その析出物を濾過により取り出し、110℃で 3 時間乾燥させ、実施例 1 と同様の混合条件で同様の添加物を添加した。該混合物を空气中において 1070℃で 3 時間保持して焼成した。得られた粉末を湿式ボールミルにより粉碎し、単斜晶率 19%、D50 が 0.65 μm 、D100 が 7 μm のジルコニア粉末を得た。該粉末の形状は不均一で、多面体形状ではなかった。該粉末を用い、実施例 1 と同様の方法で焼結体を作製した。ジルコニア粉末の特性を表 1 に、焼結体の特性を表 2 に示す。

【0036】

【発明の効果】

本発明のジルコニア焼結体は、および本発明の製造方法により製造されるジルコニア焼結体は、従来のジルコニア焼結体より一層高強度かつ高靱性であり、さらに耐水性にも優れているので、粉碎メディア、刃物、光ファイバーコネクタ

部品のフェルール等の構造材料用セラミックスとして好適であるので、工業的に極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

従来のジルコニア焼結体より一層高強度かつ高靱性であるジルコニア焼結体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】

C u K α 線による X 線回折パターンにおける正方晶の (1 1 1) 面のピークの半値幅が 0 . 3 8 度以上 1 0 度以下であることを特徴とするジルコニア焼結体。平均粒径が 0 . 1 μ m 以上 0 . 6 μ m 以下であり、最大粒径が 5 μ m 以下であり、多面体形状の粒子からなるジルコニア粉末を成形し、常圧で 1 2 0 0 $^{\circ}$ C 以上 1 4 0 0 $^{\circ}$ C 以下の温度で保持して焼結することを特徴とするジルコニア焼結体の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-053083

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社